

51

Int. Cl.:

C 08 f, 29/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/20

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 249 023

Aktenzeichen: P 22 49 023.9

Anmeldetag: 6. Oktober 1972

Offenlegungstag: 17. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

7. Oktober 1971

22. Mai 1972

33

Land:

Japan

31

Aktenzeichen:

78996-71

50549-72

54

Bezeichnung:

Vinylchloridharzmassen und Verfahren zu ihrer Herstellung

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Kureha Kagaku Kogyo K. K., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG:

Jung, E., Dipl.-Chem. Dr. phil.; Schirdewahn, J.,
Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Tanaka, Takashi; Yusa, Haruhiko; Chubachi, Susumu;
Iwaki, Fukushima (Japan)

DT 2 249 023

DIPL.-CHEM., DR. ELISABETH JUNG
DIPL.-PHYS. DR. JÜRGEN SCHIRDEWAHN
PATENTANWÄLTE

6 MÜNCHEN 40,
CLEMENSSTRASSE 30
TELEFON 34 50 67
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN
TELEX 5-29 688

2249023

u.Z.: H 130 C (vdB/k)

6. Oktober 1972

Case No. 7754

KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
Tokio, Japan

" Vinylchloridharzmassen und Verfahren zu ihrer Herstellung "

Priorität: 7. Oktober 1971, Japan, Nr. 78996/71
22. Mai 1972, Japan, Nr. 50549/72

Die Erfindung betrifft neue Vinylchloridharzmassen und ein Verfahren zu Herstellung dieser Harzmassen, die eine ausgezeichnete Schlagzähigkeit und gleichzeitig eine befriedigende Wetterbeständigkeit und Verarbeitbarkeit besitzen. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerisatgemisches aus einem Vinylchloridharz und einer modifizierenden Komponente, die aus einem Mehrkomponentenharz besteht, das durch Pfropfpolymerisieren einer Pfropfkomponente aus Styrol und Methylmethacrylat und einem Gehalt an einem Vernetzungsmittel auf einen vernetzten Mischpolymerisatkautschuk aus Acrylsäurealkylester und Butadien oder auf einen vernetzten Mischpolymerisatkautschuk der vorgenannten Zusammensetzung, bei dem ein Teil durch Methylmethacrylat substituiert ist, erhalten worden ist.

309820/0906

Es ist bekannt, dass Vinylchlorid zahlreiche ausgezeichnete Eigenschaften besitzt, so dass es in grossem Umfange auf zahlreichen Anwendungsgebieten angewendet worden ist. Es ist jedoch ein empfindlicher Nachteil, dass es gegen Schlag oder Stoss anfällig ist.

Deshalb sind bisher zahlreiche Forschungen und Versuche zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von Vinylchlorid unternommen worden. Darunter hat kürzlich ein Harz, das durch Pfropfpolymerisieren von Styrol und Methylmethacrylat auf Butadienkautschuk, ein sogenanntes "MBS-Harz", erhalten worden ist, oder ein Harz, das durch Pfropfpolymerisieren von Styrol und Acrylnitril auf Butadienkautschuk, ein sogenanntes "ABS-Harz", erhalten worden ist, eine bemerkenswerte Beachtung und Entwicklung als Schlagzähigkeitsmodifizierungsmittel von Vinylchloridharz erhalten, weshalb die allgemeine Ansicht, dass Vinylchloridharz an sich gegen Schlag oder Stoss anfällig ist, sich jetzt geändert hat.

Dennoch besitzen Vinylharzmassen, die mit den vorgenannten MBS- oder ABS-Harzen vermischt sind, noch eine schlechte Wetterbeständigkeit und können deshalb im Freien nicht längere Zeit verwendet werden. Dieser Typ von Vinylchloridharzmassen besitzt gewöhnlich eine hohe Schlagzähigkeit direkt nach der Formgebung, doch wenn der Formkörper im Freien verwendet wird, kann seine hohe Schlagzähigkeit, die er unmittelbar nach der Formgebung besitzt, nicht länger aufrechterhalten werden, so dass diese Eigenschaft abrupt zurückgeht. Aus diesem Grunde ist die Verwendung derartiger Harzmassen als Baumaterialien

ausserordentlich begrenzt.

Die Hauptursache für die Verminderung der Schlagzähigkeit der Harzgemische aus Vinylchlorid und MBS- oder ABS-Harzen liegt in den zahlreichen Doppelbindungen begründet, die im Butadien enthalten sind. Mit anderen Worten, die Verschlechterung der Kautschukkomponente durch die ultravioletten Strahlen während der Verwendung im Freien beeinflusst zwangsläufig die Eigenschaften des MBS- oder ABS-Harzes.

Im Hinblick darauf sind zahlreiche Forschungen und Studien gemacht worden, die Schlagzähigkeitsmodifizierungsmittel für Vinylchloridharze durch Verwendung eines anderen Kautschuks, der eine ausgezeichnete Wetterbeständigkeit besitzt, anstelle von Butadien, zu verbessern.

Zum Beispiel beschreibt die USA-Patentschrift 3 264 373 ein Verfahren, bei dem monomeres Methylmethacrylat auf einen Mischpolymerisatkautschuk aus Butadien und Alkylacrylat aufgepfropft wird. Ferner beschreibt die britische Patentschrift 1 027 710 ein Verfahren, bei dem monomeres Vinylchlorid auf einen Mischpolymerisatkautschuk aus Äthylen und Vinylacetat aufgepfropft wird.

Diese Schlagzähigkeitsmodifizierungsmittel sind jedoch in ihrer Wirkung, den Vinylchloridgemischen eine Schlagzähigkeit zu verleihen, schlechter, im Vergleich zu den Vinylchloridharzgemischen mit MBS- oder ABS-Harzen.

Einige andere Schlagzähigkeitsmodifizierungsmittel wirken ausserordentlich schlecht auf Vinylchlorid, wenn sie damit vermischt werden, insbesondere im Hinblick auf die Verknnetbarkeit und Verarbeitbarkeit des Harzgemisches. Andere wiederum verursachen eine Herabsetzung der Zugfestigkeit bei dem erhaltenen Vinylchloridharzgemisch, und wiederum bei anderen tritt die ungünstige Erscheinung auf, dass, wenn eine aus dem Vinylchloridharzgemisch hergestellte Folie gebogen oder gefaltet wird, ein Weisswerden der Folie an der Biegestelle auftritt.

Der Grund, warum sowohl MBS- als auch ABS-Harze plötzlich mehr Beachtung bei der Industrie als allgemein Verstärkungsmittel für Vinylchlorid erhalten haben, ist darin zu sehen, dass sie nicht nur dem Vinylchloridharz eine ausgezeichnete Schlagzähigkeit verleihen, sondern dass sie auch ihre zahlreichen anderen günstigen Eigenschaften, wie gute Verarbeitbarkeit usw., beibehalten.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es daher, Vinylchloridharzmassen mit einer ausgezeichneten Schlagzähigkeit und Wetterbeständigkeit zu schaffen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand in der Schaffung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung einer zur Modifizierung der Schlagzähigkeit geeigneten Komponente, die, mit Vinylchloridharz vermischt, der Harzmasse eine ausgezeichnete Schlagzähigkeit und Wetterbeständigkeit verleiht.

Die Erfindung löst diese Aufgabe.

309820/0906

Gegenstand der Erfindung sind daher Vinylchloridharzmassen, die durch ein im wesentlichen gleichmässiges Gemisch aus 95 bis 70 Gewichtsteilen eines Vinylchloridhomo- oder -mischpolymerisats mit über 70 Gewichtsprozent Vinylchlorid und 5 bis 30 Gewichtsteilen eines Mehrkomponentenharzes aus 50 bis 75 Gewichtsteilen eines vernetzten Mischpolymerisatkautschuks und 50 bis 25 Gewichtsteilen eines auf den vernetzten Mischpolymerisatkautschuk aufgepfropften Monomergemisches aus 10 bis 90 Gewichtsprozent Styrol und 90 bis 10 Gewichtsprozent Methylmethacrylat mit einem Gehalt an 0,01 bis 3 Gewichtsprozent eines Vernetzungsmittels gekennzeichnet ist.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung derartiger Vinylchloridharzmassen und insbesondere des Mehrkomponentenharzes, das mit Vinylchloridhomo- oder -mischpolymerisaten zu vermischen ist.

Die Erfindung wird nachstehend näher erläutert.

Ein Monomergemisch aus 60 bis 95 Gewichtsprozent Acrylsäurealkylester mit Alkylresten mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 40 bis 5 Gewichtsprozent Butadien, oder ein Monomergemisch aus 40 bis 95 Gewichtsprozent Acrylsäurealkylester mit Alkylresten mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, 40 bis 5 Gewichtsprozent Butadien und 0,1 bis 30 Gewichtsprozent Methylmethacrylat wird in Gegenwart von 0,01 bis 3 Gewichtsprozent eines Vernetzungsmittels einer Emulsionspolymerisation unterworfen, um einen vernetzten Mischpolymerisatkautschuklatex zu erhalten. Über 95 Gewichtsprozent der Kautschukkomponente in diesem Latex

weisen eine Teilchengrösse von 0,05 bis 0,1 μ auf.

Zu dem derart hergestellten Kautschuklatex mit einem Gehalt von 50 bis 75 Gewichtsteilen Mischpolymerisatkautschuk werden 50 bis 25 Gewichtsteile eines monomeren Gemisches aus Styrol und Methylmethacrylat mit einem Gehalt von 0,01 bis 3 Gewichtsprozent eines Vernetzungsmittels zugegeben. Dieser Ansatz wird einer Pfropfpolymerisation unterworfen.

Das bei dieser Emulsionspolymerisation zu verwendende Emulgiermittel ist ein Salz einer höheren Fettsäure, z.B. Natriumstearat, Kaliumoleat oder dergleichen.

Als freie Radikale-Katalysator für diese Emulsionspolymerisation werden z.B. verwendet Cumolhydroperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Alkalimetall- oder Ammoniumpersulfate und dergleichen. Zusammen mit diesen Peroxiden können zahlreiche Reduktionsmittel, wie Metalle, z.B. Eisen, Kobalt usw., und ein Dialkalimetallpersulfat usw. (als Redox-Katalysator) verwendet werden.

Die Temperatur bei der Emulsionspolymerisation beträgt gewöhnlich 0 bis 80°C sowohl bei der Kautschuk- als auch bei der Pfropfpolymerisation. Bevorzugt werden Temperaturen von 40 bis 70°C.

Für die Pfropfpolymerisation gibt es ein Verfahren, bei dem die auf den Kautschuklatex aufzupfropfenden Komponenten in einer einzigen Stufe polymerisiert werden. Es ist jedoch festgestellt

worden, dass, wenn die Pfropfpolymerisation in zwei Stufen durchgeführt wird, die Vermischbarkeit des erhaltenen Mehrkomponentenharzes mit dem Vinylchloridharz in wirksamer Weise verbessert werden kann. Dies wird nachstehend ausführlicher dargelegt.

Die auf den Kautschuklatex aufzupfropfende Monomerenkomponente wird in zwei Anteile aufgeteilt:

(1) in 10 bis 90 Gewichtsprozent eines Monomerengemisches aus Styrol und Methylmethacrylat, wobei die letztgenannte Verbindung der Hauptbestandteil ist, und mit einem geringen Gehalt eines Vernetzungsmittels; und

(2) in 90 bis 10 Gewichtsprozent Methylmethacrylat mit einem Gehalt einer geringen Menge eines Vernetzungsmittels.

Die erstgenannte Pfropfkomponente wird zuerst auf den Mischpolymerisationskautschuklatex aufgepfropft. Nachdem diese erste Polymerisationsstufe im wesentlichen beendet ist, wird die zu (2) genannte Pfropfkomponente aufgepfropft.

Es ist eine Vinylchloridharzmasse bekannt, bei der ein Schlagzähigkeitsmodifizierungsmittel, das durch einfaches Aufpfropfen eines Monomerengemisches aus Styrol, Methylmethacrylat und/oder Acrylnitril auf einen Kautschuklatex erhalten worden ist, mit Vinylchlorid vermischt ist. Das erwähnte Pfropfpolymerisat als Schlagzähigkeitsmodifizierungsmittel weist jedoch eine schlechte Vermischbarkeit mit Vinylchloridharz auf, so dass demzufolge die Wetterbeständigkeit, die Verarbeitbarkeit und die Schlagzähigkeit der Harzmasse nicht zufriedenstellend sind.

Es ist nun gefunden worden, dass das Mehrkomponentenharz, das unter Verwendung des vernetzten Mischpolymerisatkautschuklatex und durch Einmischen eines Vernetzungsmittels in das auf diesen vernetzten Mischpolymerisatkautschuklatex aufzupfropfende Monomerengemisch aus Styrol und Methylmethacrylat nach vorliegender Erfindung erhalten worden ist, bei der Verwendung als Schlagzähigkeitsmodifizierungsmittel dem damit zu vermischenden Vinylchloridharz ganz deutlich eine Schlagzähigkeit verleiht, die gleich oder höher als jene eines MBS-Harzes ist, und gleichzeitig eine Vinylchloridharzmasse mit einer ausgezeichneten Wetterbeständigkeit, Verarbeitbarkeit, Zugfestigkeit und ein sehr geringes Weisswerden durch Spannung beim Biegen ergibt.

Bei vorliegender Erfindung wird das vernetzte Mischpolymerisat, das durch Emulsionspolymerisation eines monomeren Gemisches aus Acrylsäurealkylester und Butadien erhalten worden ist, oder das Monomerengemisch, bei dem ein Teil durch Methylmethacrylat substituiert ist, im wesentlichen als Stammpolymerisat verwendet.

Die Menge des mit Acrylsäurealkylester oder einem Monomeren-
gemisch aus Acrylsäurealkylester und Methylmethacrylat zu misch-
polymerisierenden Butadiens kann unter 40 Gewichtsprozent betra-
gen, um dem späteren Endprodukt eine zufriedenstellende Schlag-
zähigkeit zu verleihen. Wenn die Menge 40 Gewichtsprozent über-
steigt, kann sich dies ^{nachteilig} auf die Wetterbeständigkeit der damit
hergestellten Vinylchloridharzmassen auswirken, die nicht ohne
Zugabe erheblicher Mengen eines kostspieligen Photostabilisa-
tors und eines Antioxydationsmittels behoben werden kann.

Wie gefunden wurde, kann die Wetterbeständigkeit noch durch Ersatz eines Teils des Acrylsäurealkylesters oder des Butadiens als Bestandteile des Monomeregemisches durch Methylmethacrylat verbessert werden, welches letzteres dann in einen vernetzten Terpolymerisatkautschuk einpolymerisiert wird.

Die Menge des einzusetzenden Methylmethacrylats beträgt vorzugsweise 0,1 bis 30 Gewichtsprozent. Eine 30 Gewichtsprozent überschreitende Menge würde die Schlagzähigkeit beim Endprodukt herabsetzen.

Die in dem Monomeregemisch zu verwendenden Acrylsäurealkylester besitzen Alkylreste mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispiele derartiger Verbindungen sind Äthylacrylat, Butylacrylat, Acrylacrylat, 2-Methyl-butyl-acrylat, 2-Äthyl-hexylacrylat und dergleichen.

Die Menge des auf den vernetzten Mischpolymerisatkautschuk aufzupfropfenden Styrols bzw. Methylmethacrylats soll vorzugsweise 50 bis 25 Gewichtsteile und die Menge des vernetzten Mischpolymerisatkautschuks 50 bis 75 Gewichtsteile betragen. Wenn die Menge der Kautschukkomponente unter 50 Gewichtsteilen liegt, ist die Schlagzähigkeit, die der Vinylchloridharzmasse verliehen werden soll, gering, während eine Menge über 75 Gewichtsteilen eine Agglomeration während des Aussalzens oder der Säurefällung der Kautschukkomponente oder während des Vermischens mit dem Vinylchloridharzpulver verursachen kann, so dass ebenfalls keine ausreichende Schlagzähigkeit erhalten werden kann.

Es ist weiterhin möglich, dass man vor der Pffropfpolymerisation des Monomergemisches aus Styrol und Methylmethacrylat mit einem Gehalt an einem Vernetzungsmittel auf den vernetzten Mischpolymerisatkautschuklatex (95 Gewichtsprozent der Kautschukteilchen weisen eine Teilchengrösse von 0,05 bis 0,1 μ auf) eine Koagulation des Kautschuklatex ausführen kann, um die durchschnittliche Teilchengrösse der koagulierten Kautschukteilchen auf 0,12 bis 0,3 μ zu bringen. In diesem Falle betrifft der Ausdruck "koagulierte Teilchen" den Durchmesser des durch Ansammeln von sphärischen Polymerisatteilchen gebildeten Koagulats.

Als Koagulierungsmittel können Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, anorganische Salze, organische Säuren sowie deren Anhydride verwendet werden, wie sie gewöhnlich zur Koagulierung von Latex eingesetzt werden.

Der der Koagulation unterworfenen Kautschuklatex zeichnet sich weiterhin durch eine Wirkung auf das Vinylchloridharz aus, verglichen mit einem Kautschuklatex, der nicht koaguliert worden ist. Ein solcher koagulierter Kautschuk verringert oder unterdrückt nämlich Veränderungen der Schlagzähigkeit bei Formkörpern aus der Vinylchloridharzmasse, die durch Unterschiede im Dispersionsgrad des Modifizierungsmittels im Polyvinylchlorid beim Mischen und Kneten verursacht werden, so dass die Formkörper eine konstant hohe Schlagzähigkeit beibehalten.

Die sowohl im Kautschuk als auch in den aufzupfropfenden Komponenten zu verwendenden Vernetzungsmittel sind bei der Polymerisation von Monomeren an sich bekannt. Beispiele dieser Vernetzungsmittel sind: aromatische polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Divinylbenzol, Divinylnol, ferner Äthylen-, Diäthylen-, Triäthylen- usw. -glykoldimethacrylate.

Das Vinylchloridharz für die erfindungsgemässen Mischungen ist entweder ein Vinylchloridhomopolymerisat oder ein Vinylchloridmischpolymerisat, das über 70 Gewichtsprozent Vinylchlorid enthält.

Die nachstehenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

B e i s p i e l 1

Ein mit einem Rührer ausgerüsteter Autoklav aus rostfreiem Stahl wird mit den nachstehenden Komponenten beschickt :

Vernetzter Stammpolymerisatkautschuk

2-Äthyl-hexyl-acrylat	35	Gewichtsteile
Butadien	20	"
Methylmethacrylat	10	"
Äthylenglykol- dimethacrylat	0,65	"
Diisopropylbenzol- hydroperoxid	0,13	"
Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0,002	"
Äthylendiamin- tetra-essigsäure- dinatriumsalz	0,003	"
Natrium-formaldehyd- sulfoxylat	0,03	"
Kalium-oleat	0,6	"
Destilliertes Wasser	190	"

Die Polymerisation wird 16 Stunden bei einer Temperatur von 45°C durchgeführt, um den Kautschuklatex zu erhalten.

Zu der Gesamtmenge des derart erhaltenen Kautschuklatex werden 0,065 Gewichtsteile des Natriumsalzes des Sulfobernsteinsäure-diöctylesters gegeben, um das Gemisch zu stabilisieren.

Danach werden 50 Gewichtsteile einer 0,2prozentigen Salzsäure zur allmählichen Koagulierung zugegeben.

Die durchschnittliche Teilchengrösse des Kautschuklatex vor

309820/0906

der Koagulation von etwa $0,08/\mu$ wird dadurch auf $0,17/\mu$ im Durchmesser nach der Koagulation erhöht.

Dann wird der pH-Wert des Latex durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid wieder auf 10,0 erhöht, wonach die erste aufzupfropfende Komponente der nachstehenden Zusammensetzung zu dem koagulierten Kautschuklatex gegeben wird :

1. aufzupfropfende Komponente

	<u>Gewichtsteile</u>
Styrol	15
Methylmethacrylat	5
Divinylbenzol	0,2
Diisopropylbenzol- hydroperoxid	0,025
Natriumformaldehyd- sulfoxylat	0,01

Die Polymerisation wird 4 Stunden bei 60°C durchgeführt.
Die Ausbeute des ersten Pfropfpolymerisats beträgt etwa 98 Prozent.

Anschliessend wird zu dem derart erhaltenen Pfropfpolymerisat-latex die zweite aufzupfropfende Komponente der folgenden Zusammensetzung zugegeben und das Gemisch 7 Stunden bei 60°C polymerisiert .

2. aufzupfropfende Komponente	Gewichtsteile
Methylmethacrylat	15
Divinylbenzol	0,2
Diisopropylbenzol- hydroperoxid	0,01
Natrium-formaldehyd- sulfoxylat	0,005

Der erhaltene Latex enthält etwa 28 Prozent Pfropfpolymerisat, was anzeigt, dass die Pfropfpolymerisation beendet ist.

Zu diesem Latex werden 0,5 Gewichtsteile 2,6-Ditertiärbutyl-p-cresol und 0,5 Gewichtsteile Dilaurylthiopropionat als Antioxidationsmittel zugegeben. Nach einer Säureausfällung, Entwässerung und Trocknung erhält man in Pulverform das Mehrkomponentenharz.

Danach werden 12,5 Gewichtsteile dieses Harzes zu 87,5 Gewichtsteilen Polyvinylchlorid mit einem Polymerisationsgrad von 700 zusammen mit 2 Gewichtsteilen Dibutyl-zinn-maleat gegeben. Der Ansatz wird 3 Minuten im Knetter geknetet, dessen Oberflächentemperatur auf 160°C gehalten wird. Die gute Einheitlichkeit des Gemisches auf der Walzenoberfläche zeigt eine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit an.

Aus dieser verkneteten Harzmasse wird durch Pressen unter einem Druck von 150 kg/cm² bei 195°C eine 3 mm dicke Platte hergestellt.

309820/0906

Die Schlagzähigkeitsprüfung nach Charpy (ASTM-D-256) einer Probe aus dieser Platte beträgt $145 \text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$, was einen bemerkenswerten Anstieg im Vergleich zu $3 \text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ von Vinylchloridharz allein anzeigt.

Weiterhin wird eine Probe aus einer Pressfolie von 1 mm Dicke, die in der gleichen Weise wie die vorgenannte Platte hergestellt worden ist, gebogen, und der Grad des Weisswerdens durch die Spannung beim Biegen wird beobachtet. Es konnte praktisch kein Weisswerden festgestellt werden.

Weiterhin werden 90 Gewichtsteile eines Vinylchloridharzes vom Polymerisationsgrad 1000 und 10 Gewichtsteile des vorgenannten Mehrkomponenten-Harzpulvers, das 4 Gewichtsteile eines bleihaltigen Stabilisators enthält (ein Gemisch aus 50 Gewichtsprozent dreibasisches Bleifulfat, 25 Gewichtsprozent eines zweibasischen Bleistearats, 12,5 Gewichtsprozent Bleistearat und 12,5 $\frac{\text{Gewichtsprozent}}{\text{Calciumstearat}}$), wird bei 190°C in einem Knetter verknetet. Aus dieser Harzmasse werden unter einem Druck von $150 \text{ kg}/\text{cm}^2$ Folien von 3 mm Dicke gepresst. Proben aus dieser Folie werden dann mittels eines Bewitterungsapparates einer künstlich beschleunigten Bewitterungsbeanspruchung ausgesetzt. Die Schlagzähigkeit nach Charpy beträgt bei diesem Beispiel vor einer Bestrahlung $155 \text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ und nach einer 400 stündigen Belichtung $130 \text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$, was eine bemerkenswert ausgezeichnete Wetterbeständigkeit bei dieser Platte anzeigt.

B e i s p i e l 2

Es wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1 ein Mehrkomponentenharz hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, dass die Zusammensetzung des vernetzten Stammpolymerisatkautschuks und die Menge des Vernetzungsmittels, das der auf den Kautschuklatex aufzupfropfenden Komponente zuzufügen ist, sich wie aus Tabelle I ersichtlich ändert :

T a b e l l e I

	Stammpolymerisatkautschuk				1. aufzupropfende Komponente			2. aufzupropfende Komponente, Gew.F.	
	Gewichtsteile				Gewichtsteile			MMA	EDMA
	OA	Bu	MMA	EDMA	ST	MMA	EDMA	MMA	EDMA
nach der Erfindung.	50	15	0	0,65	15	10	0,15 *)	10	0,15 *)
"	"	"	"	"	"	"	0,1	"	0,1
"	54	10	1	"	"	"	0,15	"	0,15
"	45	15	5	"	"	"	"	"	"
"	40	20	5	"	"	"	"	"	"
"	35	20	10	"	"	"	0,30	"	0,30
"	35	20	10	"	"	"	0,15	"	0,15
Vergleich	55	0	10	"	"	"	"	"	"
"	0	50	15	"	"	"	"	"	"
"	15	50	0	"	"	"	0	"	0
"	50	10	5	"	"	"	"	"	"

OA : 2-Äthyl-hexyl-acrylat
 Bu : Butadien
 MMA : Methylmethacrylat
 ST : Styrol
 EDMA : Äthylenglykol-dimethacrylat
 *) : Divinylbenzol

2249023

309820/0906

Diese Mehrkomponentenharze werden mit einem Polyvinylchlorid in einem Mischungsverhältnis von 12,5 Gewichtsteilen Mehrkomponentenharz zu 87,5 Gewichtsteilen Polyvinylchlorid vermischt. Die Eigenschaften einer solchen Harzmasse werden untersucht.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle II ersichtlich.

309820/0906

T a b e l l e II

	Schlagzähigkeit nach Charpy (kg·cm/cm ²)				Weisswerden durch Spannung beim Biegen	Verarbeitbarkeit	
	Dauer (Stunden)						
	0	100	200	400			
Nach der Erfindung	A	156	125	75	54	wird kaum weiss	zeigt eine gute Pfropfung an, sogar beim Kneten mittels Walzen
"	B	160	130	107	77		
"	C	150	135	84	75		
"	D	154	132	125	120		
"	E	163	139	130	105		
"	F	155	137	133	130		
"	G	148	127	137	115		
Vergleich	H	32	25	18	7	dto.	dto.
"	I	158	35	26	10	dto.	dto.
"	J	159	28	15	7	dto.	dto.
"	K	105	35	17	15	notorisch weisswerdend	zeigt eine schlechte Pfropfung beim Kneten mittels Walzen an

2249023

309820/0906

ORIGINAL INSPECTED

Wie aus den Tabellen I und II ersichtlich ist, können die Schlagzähigkeit, die Wetterbeständigkeit, die Verarbeitbarkeit und das Weisswerden durch Spannung beim Biegen nur dann zufriedenstellende Ergebnisse liefern, wenn das Stamppolymerisat einer Zusammensetzung innerhalb des Bereichs vorliegender Erfindung verwendet wird und wenn ein Vernetzungsmittel zugegeben und mit der auf das Stamppolymerisat aufzupfropfenden Komponente polymerisiert wird.

B e i s p i e l 3

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wird ein Mehrkomponentenharz hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, dass der Kautschuklatex vor der Pfropfpolymerisation der ersten aufzupfropfenden Komponente auf den Kautschuklatex nicht koaguliert wird und dass ferner die Zusammensetzung des Stamppolymerisatkautschuks entsprechend Tabelle III variiert.

Tabelle III

- Seite 21 -

	Stammpolymerisatkautschuk Gewichtsteile					1. aufzupfropfende Komponente Gewichtsteile			2. aufzupfropfende Komponente, Gew.T.		
	OA	Bu	MMA	EDMA	ST	MMA	EDMA	MMA	EDMA		
nach der Er- findung	50	15	0	0,65	15	10	0,15	10	0,15		
"	45	15	5	"	"	"	"	"	"		
"	40	20	5	"	"	"	"	"	"		
"	35	20	10	"	"	"	"	"	"		
Vergleich	50	0	10	"	"	"	"	"	"		
"	0	55	10	"	"	"	"	"	"		
"	15	50	0	"	"	"	"	"	"		
"	55	10	0	0	15	20	0	0	0		
"	55	10	0	0	0	35	0	0	0		

21

2249023

309820/0906

T a b e l l e IV

- Seite 22 -

	Schlagzähigkeit nach Charpy (kg·cm/cm ²)				Weisswerden durch Spannung beim Biegen	Verarbeit- barkeit
	Dauer (Stunden)					
	0	100	200	400		
Nach der Erfindung	L	101	85	50	33	zeigt eine gute Pfrop- fung an, sogar beim Kneten mittels Walzen
"	M	85	80	58	30	
"	N	98	81	73	35	
"	O	105	87	55	33	
Vergleich	P	30	26	17	5	dto.
"	Q	103	45	20	7	dto.
"	R	110	33	25	10	dto.
"	S	60	43	28	9	notorisch weisswerdend
"	T	68	40	22	10	zeigt eine schlech- te Propfung beim Kneten mittels Walzen an
						dto.

309820/0806

2249023

22

Wie aus den vorstehenden Tabellen III und IV ersichtlich ist, geht, wenn keine Koagulation durchgeführt wird, die Schlagzähigkeit vor einer Bestrahlung leicht zurück, doch wird die Schlagzähigkeit und die Wetterbeständigkeit der Harzmasse nicht beeinträchtigt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Vinylchloridharzmassen, g e k e n n z e i c h n e t durch ein im wesentlichen gleichmässiges Gemisch aus 95 bis 70 Gewichtsteilen eines Vinylchloridhomo- oder -mischpolymerisats mit über 70 Gewichtsprozent Vinylchlorid und 5 bis 30 Gewichtsteilen eines Mehrkomponentenharzes aus
 - (a) 50 bis 75 Gewichtsteilen eines vernetzten Mischpolymerisatkautschuks, der aus einem Emulsionspolymerisat eines Monomerengemisches von 60 bis 95 Gewichtsprozent Acrylsäurealkylester, 5 bis 40 Gewichtsprozent Butadien und 0,01 bis 3 Gewichtsprozent eines Vernetzungsmittels oder eines Gemisches aus 40 bis 95 Gewichtsprozent Acrylsäurealkylester, 5 bis 40 Gewichtsprozent Butadien, 0,1 bis 30 Gewichtsprozent Methylmethacrylat und 0,01 bis 3 Gewichtsprozent eines Vernetzungsmittels besteht und
 - (b) 50 bis 25 Gewichtsteilen eines auf den vernetzten Mischpolymerisatkautschuk aufgepfropften Monomerengemisches aus 10 bis 90 Gewichtsprozent Styrol und 90 bis 10 Gewichtsprozent Methylmethacrylat mit einem Gehalt an 0,01 bis 3 Gewichtsprozent eines Vernetzungsmittels.
2. Vinylchloridharzmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäurealkylester Alkylgruppen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen aufweisen.

3. Vinylchloridharzmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vernetzungsmittel Divinylbenzol, Divinylnol, Äthylen-, Diäthylen- oder Triäthylen-glykoldimethacrylat enthalten.
4. Verfahren zur Herstellung der Vinylchloridpolymerisatmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 50 bis 25 Gewichtsteile eines Monomergemisches aus 10 bis 90 Gewichtsprozent Styrol und 90 bis 10 Gewichtsprozent Methymethacrylat mit einem Gehalt an 0,01 bis 3 Gewichtsprozent eines Vernetzungsmittels auf 50 bis 75 Gewichtsteile eines vernetzten Mischpolymerisatkautschuks aufpfropft und danach 5 bis 30 Gewichtsteile eines derart erhaltenen Mehrkomponentenharzes mit 95 bis 70 Gewichtsteilen eines Vinylchloridhomo- oder -mischpolymerisats mit über 70 Gewichtsprozent Vinylchlorid vermischt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die folgenden Stufen ausführt:
- (a) es wird in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators ein Monomergemisch aus 60 bis 95 Gewichtsprozent Acrylsäurealkylester und 5 bis 40 Gewichtsprozent Butadien oder ein Gemisch aus 40 bis 95 Gewichtsprozent Acrylsäurealkylester, 5 bis 40 Gewichtsprozent Butadien, 0,1 bis 30 Gewichtsprozent Methymethacrylat und 0,01

bis 3 Gewichtsprozent eines Vernetzungsmittels zu einem vernetzten Mischpolymerisatkautschuklatex emulsionspolymerisiert;

- (b) es wird in einer Menge von 50 bis 25 Gewichtsteilen eine Monomerenkomponente zur Verfügung gestellt, die aus 10 bis 90 Gewichtsprozent Styrol, 90 bis 10 Gewichtsprozent Methylmethacrylat und 0,01 bis 3 Gewichtsprozent eines Vernetzungsmittels besteht;
- (c) es wird die Monomerenkomponente in eine erste aufzupfropfende Komponente und in eine zweite aufzupfropfende Komponente geteilt, wobei die erste aufzupfropfende Komponente aus Styrol und Methylmethacrylat mit Styrol als Hauptbestandteil und mit einem Gehalt an dem Vernetzungsmittel besteht und die zweite aufzupfropfende Komponente aus Methylmethacrylat allein und einem Gehalt an dem Vernetzungsmittel besteht;
- (d) es wird die erste aufzupfropfende Komponente zu 50 bis 75 Gewichtsteilen des vernetzten Mischpolymerisatkautschuklatex zugegeben und darauf pfropfpolymerisiert;
- (e) danach wird die zweite aufzupfropfende Komponente zu dem pfropfpolymerisierten Mischpolymerisatkautschuklatex gegeben und darauf aufgefropft; und

(f) aus dem pfropfpolymerisierten Kautschuklatex wird das Mehrkomponentenharz durch Säurefällung, Entwässerung und Trocknung gewonnen.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Acrylsäurealkylester in dem Monomergemisch für den vernetzten Mischpolymerisatkautschuk solche verwendet werden, deren Alkylreste 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der vernetzte Mischpolymerisatkautschuk vor der Pfropfpolymerisation durch Zugabe eines Koagulierungsmittels zu einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 0,12 bis 0,3 μ koaguliert wird.